timètres cubes. Après deux minutes d'ébullition, on refroidit sous un courant d'eau et, sans filtrer, on ajoute 20 centimètres cubes d'acide sulfurique à 50 p. 100 (en volume), c'est-à-dire *un excès*, puis 10 centimètres cubes d'une solution à 10 p. 100 d'iodure de potassium: on titre alors directement par l'hyposulfite à 20 grammes par litre, en s'aidant de l'amidon soluble pour reconnaître la fin de la réaction.

La liqueur de Fehling ayant été titrée à l'avance, on sait à combien d'hyposulfite correspond le cuivre contenu dans le réactif; on a alors par différence le volume de liqueur qui équivaut au cuivre précipité à l'état d'oxydule, en d'autres termes au sucre qui a déterminé sa précipitation.

En se reportant à la courbe de titrage, qu'il est indispensable d'établir une fois pour toutes, quel que soit d'ailleurs le procédé suivi, on a immédiatement le poids de sucre cherché.

L'opération tout entière est terminée en dix minutes et l'approximation est d'environ un quart de milligramme de glucose, ce qui est suffisant dans presque tous les cas.

Ainsi modifiée, la méthode de Lehmann me paraît convenir à toutes les recherches de laboratoire et, en particulier, à l'étude des liquides physiologiques ou pathologiques, auxquels le procédé Violette n'est généralement pas applicable.

Sur un chlorate basique de cuivre cristallisé,

par M. L. Bourgeois.

On sait que la décomposition ménagée de l'azotate neutre de cuivre sous l'action de la chaleur engendre très aisément un azotate basique cristallisé que j'ai démontré [1] être identique avec la gerhardtite, minéral trouvé aux États-Unis par MM. Brush, Penfield et Wells [2]. Ce même azotate basique $4CuO.Az^2O^5+3H^2O$ prend naissance, soit avec la forme orthorhombique de la gerhardtite, soit à l'état de variété dimorphe clinorhombique, dans des circonstances variées, toutes les fois que l'azotate neutre perd de l'acide azotique, ainsi que l'ont fait voir plusieurs chimistes, notamment MM. G. Rousseau [3], L. Michel [4], Atanasesco [5] et moi-même [6]. Dans un autre ordre d'idées, les travaux de M. E. Mallard [7] ont appelé l'attention sur l'isomorphisme existant

[1] *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1890, t. CX, p. 541.
[2] *American Journal of Science*, 1885, 3ᵉ série, t. XXX, p. 50.
[3] *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1890, t. CXI, p. 38.
[4] *Bulletin de la Société française de minéralogie*, 1890, t. XIII, p. 139.
[5] *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1894, t. XI, p. 1112.
[6] *Loco cit.*
[7] *Bulletin de la Société française de minéralogie*, 1894, t. VII, p. 349-401

entre les nitrates et les chlorates, fait très important au point de vue chimique, puisqu'il contribue à montrer que le chlore, dans l'acide chlorique, doit être triatomique ou pentatomique. S'appuyant sur ces rapprochements, on pouvait se demander si le chlorate neutre de cuivre, sel dont la composition chimique et l'ensemble des propriétés cadrent singulièrement avec celles de l'azotate, ne fournirait pas lui aussi un sous-sel cristallisé correspondant à la gerhardtite. L'existence d'un chlorate basique de cuivre a été, dès 1843, signalée par Al. Waechter[1] comme provenant de la décomposition du chlorate de cuivre par l'action d'une chaleur modérée, et du travail d'ensemble de ce chimiste sur les chlorates métalliques, il résulte que, seul parmi ceux-ci, le chlorate de cuivre subit un dédoublement comparable à celui de l'azotate. Waechter décrit le chlorate basique comme étant un corps vert, insoluble dans l'eau, très soluble dans les acides, mais il ne donne pas d'analyse et ne dit pas s'il offre des indices de cristallisation. La communication que nous avons l'honneur de présenter à la Réunion a pour objet de décider si le sel vert de Waechter correspond chimiquement et cristallographiquement à la gerhardtite et de faire voir qu'il s'engendre aussi facilement que celle-ci, dans des circonstances à peu près semblables.

Si l'on chauffe, en effet, dans une fiole, au bain de sable, des cristaux de chlorate de cuivre $(ClO^3)^2Cu+6H^2O$, on les voit fondre vers 65 degrés dans leur eau de cristallisation, en donnant une liqueur bleue de consistance sirupeuse. La décomposition du sel commence déjà très lente vers 100 degrés; elle est rapide, sans être cependant tumultueuse, de 110 à 120 degrés. On voit alors la liqueur prendre une nuance bleu foncé un peu verdâtre, puis dégager de fines bulles de gaz (peroxyde de chlore, chlore et oxygène) en même temps qu'une crépitation continuelle se fait entendre. La plupart de ces phénomènes accompagnant la décomposition du chlorate ont été signalés par Waechter. Bientôt le sel basique se dépose et manifeste à l'œil nu déjà une apparence cristalline. Lorsque la masse est devenue assez boueuse par suite du dépôt des cristaux, on arrête l'opération; après refroidissement, on épuise par l'eau froide qui se charge de chlorate neutre inaltéré, les cristaux sont jetés sur un filtre, lavés et séchés.

Si l'on avait chauffé de même au bain de sable avec précaution, mais un peu plus fort que pour le chlorate, des cristaux d'azotate de cuivre, on aurait eu, comme on sait, de la gerhardtite. La formation de celle-ci s'explique aisément: on remarquera que l'azotate de cuivre se dédouble nettement en gerhardtite et acide azotique $AzO^3H+\frac{3}{2}H^2O$; les vapeurs de celui-ci se condensent sur les parois froides du vase, retombent sur les petites lamelles qui viennent de se former, les dissolvent en partie, et

[1] *Journal für praktische Chemie*, 1843, t. XXX, p. 321; *Journal de pharmacie*, 1844, 3e série, t. V, p. 360.

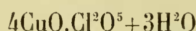
cette réaction réversible, se poursuivant sans cesse, permet aux cristaux de grossir. Il est moins aisé de se rendre compte de la production des cristaux de sous-chlorate de cuivre, car l'acide chlorique n'est pas volatil sans décomposition, et le sel prend naissance au cours d'une réaction qui, non-seulement n'est plus réversible, mais paraît être légèrement explosive. D'autre part, nous avons constaté que le sous-chlorate de cuivre se dissout à chaud dans une liqueur très concentrée de chlorate neutre et que cette solubilité s'accroît avec la température et la concentration. Ainsi se trouvent réalisées, lors des mouvements continuels qui accompagnent la décomposition du chlorate, les conditions permettant à la cristallisation du sel basique de s'opérer. Lorsqu'on reprend la masse par l'eau après refroidissement, on recueille toujours, en outre des cristaux déjà formés, un très léger trouble vert bleuâtre dû à un dépôt de chlorate basique tout à fait microcristallin. La pression, elle aussi, fait varier la vitesse de décomposition du chlorate de cuivre; si l'on opère dans le vide, la réaction devient tumultueuse et ne fournit que du produit amorphe (de même pour l'azotate); en tube scellé, elle paraît retardée, engendre néanmoins du chlore et de l'oxygène; les dimensions des cristaux ne s'accroissent pas comme je pouvais l'espérer.

Le même sel prend aussi naissance lorsqu'on chauffe en tube scellé vers 130° une solution de chlorate de cuivre avec des fragments de marbre ou encore avec de l'urée; mais les cristaux obtenus sont moins volumineux que ceux fournis par le premier procédé.

Le chlorate basique de cuivre constitue de petites tables d'un très beau vert, atteignant le plus souvent quelques dixièmes de millimètre, parfois 1 à 2 millimètres; leur densité est de 3,55. Elles ressemblent à première vue à la gerhardtite, seulement les lames de celles-ci sont plus déchiquetées. Nous traiterons plus loin de leurs propriétés cristallographiques et optiques. La substance est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans les acides même les plus faibles et très étendus; on peut reconnaître les réactions classiques des chlorates et s'assurer qu'il n'y a pas de chlore à l'état de chlorure. Par calcination, elle noircit, dégage de l'eau, du chlore et de l'oxygène et laisse un résidu d'oxyde cuivrique, qui, contrairement à l'opinion de Waechter, n'est pas pur, mais retient encore du chlore à l'état d'oxychlorure cuivrique ou de chlorure cuivreux.

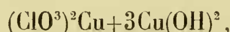
L'analyse a été faite en dissolvant le sel à froid dans l'eau additionnée de la quantité juste suffisante d'acide azotique; la liqueur étendue est alors saturée par une solution de carbonate de sodium qu'on cesse de verser aussitôt que tout le cuivre est précipité. On fait bouillir la liqueur pendant quelque temps, de manière à convertir le carbonate basique de cuivre en oxyde noir qu'on recueille sur un filtre et qu'on pèse. D'autre part, la liqueur filtrée est évaporée à sec, ce qui fournit un résidu de chlorate de

sodium avec un peu d'azotate et de carbonate. On le calcine progressivement en allant jusqu'au rouge naissant; tout le chlorate est alors converti en chlorure. On reprend par l'eau, on acidule par l'acide azotique et l'on dose le chlore par l'azotate d'argent. On arrive ainsi aux résultats suivants, pour cent parties de matière, qui conduisent à une formule



$$4CuO.Cl^2O^5+3H^2O$$

ou



$$(ClO^3)^2Cu+3Cu(OH)^2,$$

correspondant à celle de la gerhardtite.

	I	II	Calculé.
Oxyde cuivrique	60,2	60,0	60,8
Anhydride chlorique (fictif)	"	28,4	28,8

Il y a lieu de rechercher maintenant si l'analogie chimique constatée entre notre produit et la gerhardtite se poursuit cristallographiquement. Un examen superficiel conduirait à répondre oui; les cristaux de chlorate basique forment, en effet, des tables à contour hexagonal non régulier, qui pourraient résulter d'un prisme orthorhombique avec la base *p* prédominante et des facettes des zones ph^1 et *pm*. La biréfringence est forte, l'extinction en lumière polarisée parallèle se fait suivant les grands côtés h^1, et l'angle *mm*, mesuré au microscope comme angle plan, est voisin de 94°30′ : or la valeur de l'angle *mm* de la gerhardtite est 94°50′; il y aurait donc isomorphisme avec celle-ci. Une étude plus attentive, particulièrement celle des propriétés en lumière polarisée convergente, va nous conduire à de tout autres conclusions. Le sens de l'allongement est positif et le plan des axes optiques est parallèle à la direction d'allongement des lames (que nous appellions ph^1). La face d'aplatissement *p* est peu éloignée d'être normale à la bissectrice obtuse n_p et fait un petit angle avec l'axe moyen d'élasticité optique n_m; la bissectrice aiguë n_g est couchée dans le plan de la lame parallèlement à son allongement. On peut expliquer ces faits en rapprochant notre chlorate basique non plus de la gerhardtite, mais de l'azotate dimorphe de celle-ci, obtenu artificiellement par MM. Penfield et Wells ainsi que par M. G. Rousseau.

On a, en effet, dans ce dernier produit, qui est clinorhombique, pour l'angle des traces de *mm* mesuré sur la base *p*, la valeur 94° 50′, fortuitement égale à celle de l'angle dièdre *mm* dans l'espèce dimorphe et très voisine de celle de l'angle plan trouvé sur ces cristaux. D'autre part, ils portent des facettes dont les angles avec la grande face *p* ont pu, sur les plus gros échantillons, être mesurés au goniomètre, quoique les images soient assez défectueuses; ces angles sont de 114° 22′ et 107° 5′. Or, dans l'espèce dimorphe de la gerhardtite, on calcule, d'après les données de

MM. Penfield et Wells, que, si les facettes $o^{1/2}$ et $b^{1/4}$ existaient, on aurait $po^{1/2} = 115°50'$ et $pb^{1/4} = 106°3'$. Ces considérations conduisent à admettre que nos cristaux correspondent à la variété clinorhombique dimorphe de la gerhardtite et non à celle-ci, et qu'ils posséderaient les faces p, $o^{1/2}$ et $b^{1/4}$.

Le bromate neutre de cuivre (préparé par double décomposition entre le bromate de baryum et le sulfate de cuivre), chauffé graduellement sous la pression ordinaire, comme on avait fait pour le chlorate, se décompose plus brusquement que celui-ci, en dégageant de l'oxygène et des vapeurs de brome; le phénomène marche comme pour le chlorate ou l'azotate lorsqu'on les chauffe dans le vide. On obtient un bromate basique en poudre bleu verdâtre très fine, dans laquelle la cristallinité ne peut être reconnue qu'avec de forts grossissements.

Sur une nouvelle méthode pour la mesure des températures,

par M. Daniel Berthelot.

Parmi les phénomènes qui intéressent les naturalistes et les météorologistes, quelques-uns des plus importants sont ceux où entrent en jeu des pressions ou des températures très différentes de celles que les physiciens et les chimistes réalisent en général dans leurs laboratoires.

D'une part, la température des espaces interplanétaires paraît être voisine de 100 degrés au-dessous de zéro; les aurores boréales, la lumière zodiacale, la lumière cométaire, nous font connaître la matière à cet état d'extrême raréfaction, qui a donné lieu à de si curieuses découvertes depuis quelques années et dont nous commençons à peine à entrevoir les lois.

D'autre part, la surface et l'intérieur du soleil sont le théâtre de températures incomparablement plus élevées que celles que nous avons jamais réalisées. L'intérieur du globe terrestre se trouve de même à des températures très élevées, auxquelles se joignent des pressions énormes, et la connaissance de ces deux facteurs est indispensable pour édifier la théorie de la formation et de la cristallisation des roches.

A peine est-il besoin de parler du rôle que jouent les hautes températures dans l'industrie céramique et l'industrie métallurgique; déjà on peut prévoir que la production au moyen du four électrique de températures encore plus élevées est destinée à avoir une influence profonde sur ces industries.

Ainsi, tant au point de vue géologique et cosmologique qu'au point de vue pratique, il y a un intérêt considérable à perfectionner nos moyens de mesure en ce qui touche à l'évaluation des hautes températures.

Ajouterai-je que les noms de C. et de E. Becquerel sont intimement as-